

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003年12月31日 (31.12.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/001889 A1

- (51) 国際特許分類⁷: H01M 10/40 郡松茂町 中喜来字群恵番外45ファミール24-703号 Tokushima (JP). 高橋 昌利 (TAKAHASHI, Masatoshi) [JP/JP]; 〒771-0207 徳島県 板野郡北島町 新喜来字南古田77-19 Tokushima (JP). 岩永 征人 (IWANAGA, Masato) [JP/JP]; 〒771-0219 徳島県 板野郡松茂町 笹木野字八北開拓418-1-204 Tokushima (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/007944
- (22) 国際出願日: 2003年6月23日 (23.06.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-182128 2002年6月21日 (21.06.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三洋電機株式会社 (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒570-8677 大阪府 守口市 京阪本通2丁目5番5号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 藤原 一恭 (FUJIWARA, Kazuyasu) [JP/JP]; 〒771-0212 徳島県 板野
- (74) 代理人: 大前 要 (OHMAE, Kaname); 〒540-0037 大阪府 大阪市中央区 内平野町2-3-14 ライオンズビル大手前9階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

BEST AVAILABLE COPY

(54) Title: NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池

(57) Abstract: A highly safe nonaqueous electrolyte secondary battery which has excellent high-temperature cycle characteristics and is prevented from being overcharged, namely, a nonaqueous electrolyte secondary battery comprising a positive electrode which can occlude and release lithium ions, a negative electrode which can occlude and release lithium ions, and a nonaqueous electrolyte containing a nonaqueous solvent and an electrolyte salt, wherein the nonaqueous solvent contains both a cycloalkylbenzene derivative and an alkylbenzene derivative which has a quaternary carbon atom bonded directly to the benzene ring and does not have any cycloalkyl groups bonded directly to the benzene ring.

(57) 要約: 良好な高温サイクル特性を有し、さらに過充電を防止することのできる安全性の高い非水電解質二次電池を提供する。この目的は、リチウムイオンを吸蔵、放出する正極と、リチウムイオンを吸蔵、放出する負極と、非水溶媒と電解質塩とを含む非水電解質とを有する非水電解質二次電池において、非水溶媒に、シクロアルキルベンゼン誘導体と、ベンゼン環に直接結合する第4級炭素を有し且つベンゼン環に直接結合するシクロアルキル基を有さないアルキルベンゼン誘導体と、を添加することにより達成できる。

WO 2004/001889 A1

非水電解質二次電池

5

技 術 分 野

本発明は、リチウムイオンを吸蔵・放出する正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出する負極と、非水電解質とを備えた非水電解質二次電池の改良に関する。

10

背 景 技 術

近年、携帯電話、ノートパソコン、PDA等の移動情報端末の小型・軽量化が急速に進展しており、その駆動電源としての電池にはさらなる高容量化が要求されている。リチウムイオン二次電池に
15 代表される非水電解質二次電池は、高いエネルギー密度を有し、高容量であるので、上記のような移動情報端末の駆動電源として広く利用されている。

非水電解質二次電池は、通常、リチウム含有遷移金属複合酸化物からなる正極と、黒鉛等の炭素材料からなる負極と、非水溶媒にリチウム塩を溶解した非水電解質とが用いられている。このような電池では、充・放電に伴い、リチウムイオンが正・負極間を移動し、
20 リチウムが金属状態で存在しないため、樹枝状（デンドライト状）リチウムに起因する内部短絡が生じない。従って、安全性に優れる。

しかし、このような非水電解質二次電池においても、過充電されると、正極から過剰にリチウムイオンが引き抜かれ、負極に過剰な
25 リチウムイオンが吸蔵されるので、両電極の熱的安定性が低下し、

電池特性が劣化するとともに、極端に偏った両電極電位により、電解液が分解される。電解液の分解は、ガスの発生とともに、電池の内部抵抗の増大に起因する発熱を起こすため、急激に電池内圧が高まり電池の破裂や熱暴走を引き起こす可能性がある。

5 このため、非水電解質二次電池には、過充電電流が発生したときにこれを遮断する電流遮断装置が組み込まれている。しかし、この種の装置は電池内圧が上昇したときに動作して電流遮断を行うものであるため、電池内での異常発生と電池内圧の上昇までにはタイムラグがある。このため、電流遮断装置が作動するまでに時間がかかり、急激な温度上昇等が生じた場合においては、十分に電池の安全性を確保できない。

他方、この問題を解決するため、非水電解質に様々な添加剤を加える技術が提案されている。例えば、特開平5-36439号公報は、電流遮断装置を備えた非水電解質二次電池において、非水溶媒
15 に直鎖状アルキルベンゼン誘導体を添加する技術を開示している。この技術では、過充電時に直鎖状アルキルベンゼン誘導体が分解されてメタン類を発生し、このメタン類が正極より遊離した活性な酸素と反応してこれを消費するので、活性な酸素に起因する温度上昇が防止できるとされる。しかしながら、直鎖状アルキルベンゼン誘
20 導体は、過充電電流を直接遮断する作用がなく、また電流遮断装置の応答速度を速める作用もないので、この技術では、電池が急激に温度上昇した場合において十分な安全性を確保できない。

また、特開平9-106835号公報は、チオフェン、ピフェニル、フラン等が添加された非水溶媒を用いることにより、過充電を
25 防止する技術を開示している。この技術によると、チオフェン、ピフェニル、フラン等の化合物が、電池の最大動作電圧以上の電位で

重合し、電極表面に高抵抗の被膜を形成するので、過充電が防止できるとされる。しかしながら、上記化合物は発電性能を低下させる原因となるという問題とともに、120℃以上の高温にならないと重合しないため、上記化合物を用いても電池温度が高温にならないと電流遮断されないという問題がある。

他方、本発明者は、特開2001-15155号公報において、非水溶媒にシクロアルキルベンゼン誘導体またはフェニル基に隣接する第3級炭素を含むアルキルベンゼン誘導体を添加することにより、過充電を防止する技術を提案した。本発明者の提案にかかる上記添加剤は、過充電時に化学分解して水素ガスを発生するとともに、分子相互が重合して非水溶媒に溶解しない安定な被膜で且つ電気抵抗の大きい被膜を負極表面に形成する。よって、この技術によると、電極から発生する水素ガスと高抵抗な被膜とが、速やかに内部抵抗を高め早期に過充電を防止するように作用するので、急激な温度上昇に対する安全性が高まる。

また、上記添加剤を添加した非水溶媒が電流遮断装置を備えた非水電解質二次電池に用いられると、上記作用効果に加え、電極から発生する水素ガスが電池内圧を上昇させるので電流遮断装置の応答速度が速まるという作用効果も得られる。ただし、これらの化合物は、電池が40～60℃の高温環境下で使用されると、過充電状態でなくとも、分解して負極活物質表面に高抵抗の被膜を形成するため、電池を高温環境下で使用する場合において、電池サイクル特性等の電池性能を低下させる原因となるという問題がある。

発 明 の 開 示

本発明は以上の問題点を解消するためになされたものであって、

良好な高温サイクル特性を有し、しかも過充電を防止し得る安全性の高い非水電解質二次電池を提供することを目的とする。さらに、電流遮断装置を備えた電池においては、電流遮断装置の応答性をも高めて一層安全性に優れた非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

本発明の目的は、次の構成により達成することができる。

(1) リチウムイオンを吸蔵・放出する正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出する負極と、非水溶媒と電解質塩とを有する非水電解質とを備え、前記非水溶媒が、シクロアルキルベンゼン誘導体と、
10 ベンゼン環に直接結合する第4級炭素を有し且つベンゼン環に直接結合するシクロアルキル基を有さないアルキルベンゼン誘導体と、を含む非水電解質二次電池。

シクロアルキルベンゼン誘導体は、シクロアルキル基の α 炭素(ベンゼン環に直接結合する炭素)に結合した水素原子の反応性が
15 高く、過充電時にこの水素が引き抜かれやすい。このため、過充電時に負極においてシクロアルキルベンゼン誘導体が急速に分解されて水素ガスを発生するとともに、それ自体は重合して負極表面に安定な被膜を形成する。この被膜は電気抵抗が大きい。したがって、上記構成によると、発生する水素ガスと高抵抗の被膜とにより、速
20 やかに内部抵抗が上昇するため、急激な温度上昇の前に、過充電が抑制される。また、電池内圧の上昇に連動して作動するタイプの電流遮断装置を備えた電池においては、シクロアルキルベンゼン誘導体の分解により発生した水素ガスが電池内圧を高めるので、電流遮断装置の応答性が大幅に高まる。

25 さらに、ベンゼン環に直接結合する第4級炭素を有し、ベンゼン環に直接結合するシクロアルキル基を有さないアルキルベンゼン誘

導体（以下ベンゼン環に直接結合する第4級炭素有するアルキルベンゼン誘導体と略すこともある）は、負極表面に吸着して被膜を形成し、前記したシクロアルキルベンゼン誘導体が直接負極に接しないようにする。これにより、シクロアルキルベンゼン誘導体の高温時に
5 における分解が抑制されるため、高温サイクル特性の劣化が防止される。

以上から、上記構成によると、高温サイクル特性を劣化させることなく、安全性に優れた非水電解質二次電池が実現できる。

（2）上記（1）の構成において、前記非水溶媒が、さらに不飽和環状カーボネート誘導体を含む構成とすることができる。
10

この構成であると、不飽和環状カーボネートが高温時におけるシクロアルキルベンゼン誘導体の分解を抑制するように作用するので、一層好ましい。なぜなら、ベンゼン環に直接結合する第4級炭素有するアルキルベンゼン誘導体は主に炭素のベーサル面に吸着し、
15 不飽和環状カーボネートはこれと異なる負極部位（主に炭素のエッジ面）に吸着されるため、両者相まって一層効果的にシクロアルキルベンゼン誘導体の分解を抑制することができるからである。

なお、シクロアルキル基と、ベンゼン環に直接結合する第4級炭素とを共に有するアルキルベンゼン誘導体は、その理由が定かではないが、主にシクロアルキルベンゼン誘導体として機能する。このため、この化合物については、シクロアルキルベンゼン誘導体の一種として取り扱うこととする。
20

（3）上記（1）または（2）の構成において、前記シクロアルキルベンゼン誘導体の含有量が非水溶媒100質量部に対して0.5～5質量部であり、前記ベンゼン環に直接結合する第4級炭素有し、ベンゼン環に直接結合するシクロアルキル基を有さないアル
25

5 5 ~ 10 質量部である構成とすることができる。

シクロアルキルベンゼン誘導体の添加量が、非水溶媒 100 質量部に対して 0 . 5 質量部未満であると、十分な過充電防止効果が得られず、5 質量部より多いと、負極表面に形成される被膜により抵抗が大きくなる。このため、シクロアルキルベンゼン誘導体の添加量は、非水溶媒 100 質量部に対して 0 . 5 質量部以上 5 質量部以下であることが好ましい。

また、ベンゼン環に直接結合する第 4 級炭素を有するアルキルベンゼン誘導体の添加量が、非水溶媒 100 質量部に対して 0 . 5 質量部未満であると、負極表面に吸着されて形成される被膜が粗であるため、十分な高温サイクル特性が得られず、10 質量部より多いと、負極表面に吸着されて形成される被膜が過密であり、電気抵抗が過大になる。このため、この化合物の添加量が非水溶媒 100 質量部に対して 0 . 5 質量部以上 10 質量部以下であることが好ましい。

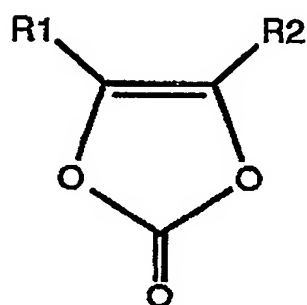
また、不飽和環状カーボネート誘導体の添加量が、0 . 5 質量部未満であると、負極表面に吸着されて形成される被膜が粗であるため、十分な高温サイクル特性が得られず、5 質量部より多いと、負極表面に吸着されて形成される被膜が過密であり、電気抵抗が過大になる。このため、不飽和環状カーボネート誘導体の添加量は、非水溶媒 100 質量部に対して 0 . 5 質量部以上 10 質量部以下であることが好ましい。

上記シクロアルキルベンゼン誘導体については、特に限定されないが、例えばシクロペンチルベンゼン、シクロヘキシルベンゼンを好適に使用することができる。

また、上記ベンゼン環に直接結合する第4級炭素を有するアルキルベンゼン誘導体についても、特に限定されないが、例えばtert-ブチルベンゼン、tert-アミルベンゼン、tert-ヘキシルベンゼンを好適に使用することができる。

- 5 また、上記不飽和環状カーボネート誘導体についても、特に限定されないが、例えば下記化1に示す構造を有する化合物を好適に使用することができる。

化 1



- 10 R1、R2はそれぞれ独立して、水素原子または炭素数6以下のアルキル基を示す。

図面の簡単な説明

図1は、本発明に係る非水電解質二次電池の分解斜視図である。

- 15 図2は、本発明に係る非水電解質二次電池の封口体の拡大半断面図である。

ここで、図中における符号1は正極、2は負極、3はパレータ、4は電極体、5は外装缶、6は封口体、7は端子キャップ、8は防爆弁、9は封止板、10は正極集電タブ、11は負極集電タブ、
20 2はPCT素子、13はガスケット、13aは外部ガスケット、13bは内部ガスケット、14、15は絶縁板、16はかしめしろ、

17、18はガス抜き穴、19は封口体内部、20は電池本体部である。

発明を実施するための最良の形態

5 本発明の実施の形態を、図面に基づいて詳細に説明する。なお、本発明は下記実施の形態に限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することができる。

図1は本発明の実施の形態に係る非水電解質電池の分解斜視図、
図2は図1の外装缶の開口部に備えられる電流遮断封口体の拡大半
10 断面図である。

図1に示すように、本発明の一例に係るリチウムイオン電池は、有底円筒状の外装缶5を有しており、この外装缶5内には、アルミニウムから成る芯体に LiCoO_2 を主体とする活物質層が形成された正極1と、銅から成る芯体に黒鉛を主体とする活物質層が形成された負極2と、これら両電極1・2を離間するセパレータ3とから成る渦巻き状の電極体4が収納されている。さらに、上記外装缶5内には、エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)とが質量比で4:6の割合で混合された混合溶媒に、 LiPF_6 が1M(モル/リットル)の割合で溶解された電解液が注入されている。また、上記外装缶5の開口部には、ポリプロピレン(PP)から成る絶縁性の外部ガスケット13aを介して、封口体6がかしめ固定されており、封口体6により電池が密閉される。

ここで、上記封口体6は、図2に示すように、アルミニウム合金からなる封止板9を有している。また、封止板9には、ポリプロピレン(PP)から成る絶縁性の内部ガスケット13bを介して、中央部が略半球状を成すアルミニウム合金製の防爆弁8と、PTC

素子 1 2 と、ガス抜き穴 1 8 が設けられた端子キャップ 7 とがかし
め固定されている。上記防爆弁 8 は、封口体内部 1 9 と電池本体部
2 0 (電極体 4 が収納されている部位) とを区切るものであり、通
常状態では、封止板 9 と電氣的に接続される一方、過充電時等の異
5 常時に電池内部の圧力が所定値以上になった場合には、電池内圧に
より封止板 9 から離れて、これにより充電が中止される。

尚、前記外装缶 5 には、負極 2 と電氣的に接続された負極集電タ
ブ 1 1 が接続される一方、前記封口体 6 の封止板 9 には正極集電タ
ブ 1 0 が接続され、これにより、電池内で生じる化学的エネルギー
10 を電氣的エネルギーとして外部に取り出すことができる。更に前記
電極体 4 の上下両端部近傍には、電池内でのショートを防止するた
めの絶縁板 1 4 ・ 1 5 が配置されている。

上記電解液には、シクロアルキルベンゼン誘導体と、ベンゼン環
に直接結合する第 4 級炭素を有し、且つベンゼン環に直接結合する
15 シクロアルキル基を有さないアルキルベンゼン誘導体とが添加され
ている。

ここで、負極材料としては、天然黒鉛、カーボンブラック、コー
クス、ガラス状炭素、炭素繊維、あるいはこれらの焼成体等の炭素
質物、または該炭素質物と、リチウム、リチウム合金、およびリチ
20 ウムを吸蔵・放出できる金属酸化物からなる群から選ばれる 1 種以
上との混合物が使用できる。

正極材料としては、リチウム含有遷移金属複合酸化物が単独で、
あるいは二種以上を混合して用いることができる。具体例として、
コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、マンガン酸リチウム、
25 鉄酸リチウム、またはこれらの酸化物に含まれる遷移金属の一部を
他の元素で置換した酸化物等が使用できる。

また、電解液に用いる非水溶媒としては、エチレンカーボネート、
プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、γ-ブチロラク
トン等のリチウム塩の溶解度が高い高誘電率溶媒と、ジエチルカー
ボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、1,
5 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、アニソール、1, 4-
ジオキサン、4-メチル-2-ペンタノン、シクロヘキサノン、
アセトニトリル、プロピオニトリル、ジメチルホルムアミド、スル
ホラン、蟻酸メチル、蟻酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸
プロピル、プロピオン酸エチル等の低粘性溶媒とを混合して用いる
10 ことができる。また、高誘電率溶媒、低粘性溶媒がそれぞれ二種以
上の混合溶媒であってもよい。

また、電解質塩としては、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 等を単独で、あるい
は2種以上混合して使用することができる。また、これら電解質塩
15 の前期非水溶媒に対する溶解量は、0.5～2.0モル/リットル
とすることが好ましい。

また、封止板9の材質は上記アルミニウム合金に限定するものでは
なく、金属アルミニウム、鉄、ステンレス等を用いることもでき
る。

20

次に実施例により本発明の内容を更に具体的に説明する。

(実施例1)

実施例1に係る非水電解質二次電池を以下のようにして作製した。

コバルト酸リチウム(LiCoO_2)からなる正極活物質92質量
25 部と、アセチレンブラックからなる炭素系導電剤5質量部と、ポリ
ビニリデンフルオライド(PVdF)からなる結着剤3質量部と、

ーとした。

この活物質スラリーを、ドクターブレードにより厚み $20\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム箔からなる正極芯体の両面に均一に塗布した後、乾燥機中を通過させて乾燥した。この乾燥により、スラリー作製時に必要であった有機溶媒を除去した。次いで、この極板を厚みが 0.17 mm になるようにロールプレス機により圧延して正極 1 を作製した。

黒鉛からなる負極活物質 95 質量部と、ポリビニリデンフルオライド (PVdF) からなる結着剤 5 質量部と、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) とを混合し、活物質スラリーとした。この活物質スラリーを、ドクターブレードにより厚み $20\text{ }\mu\text{m}$ の銅箔からなる負極芯体の両面に均一に塗布した後、乾燥機中を通過させて乾燥した。この乾燥により、スラリー作製時に必要であった有機溶媒を除去した。次いで、この極板を厚みが 0.14 mm になるようにロールプレス機により圧延して負極 2 を作製した。

他方、エチレンカーボネート (EC) 40 質量部とジエチルカーボネート (DEC) 60 質量部とを混合した混合溶媒に、電解質塩として LiPF₆ を 1 M (モル/リットル) となるよう溶解し、これにシクロヘキシルベンゼン (CHB) 1 質量部、tert-アミルベンゼン (t-AB) 2 質量部を添加し、電解液を作製した。

次に、上記正極 1 と負極 2 とをポリエチレン製微多孔膜から成るセパレータ 3 (厚み: $25\text{ }\mu\text{m}$) を介して巻回して電極体 4 を作製した後、この電極体 4 を絶縁板 14 と共に外装缶 5 内に挿入し、更に負極集電タブ 11 を外装缶 5 の缶底に溶接した。

その後、防爆弁 8、PTC 素子 12、及び端子キャップ 7 を、内

部ガスケット 13 を介して封止板 9 にかしめ固定して、封口体内
部 20 を封止した。しかる後、正極集電タブ 10 を封口板 6 に溶接
すると共に、上記のように作製した電解液を外装缶 5 内に注入した
後、外部ガスケット 13 a を介して、封口板 6 を外装缶 5 の開口端
5 部にかしめ固定することにより、公称容量 1500 mAh である実
施例 1 に係る本発明電池 A 1 を作製した。

(実施例 2)

シクロヘキシルベンゼンの添加量を 0.5 質量部としたこと以外
10 は、上記実施例 1 と同様にして、実施例 2 に係る本発明電池 A 2 を
作製した。

(実施例 3)

シクロヘキシルベンゼンの添加量を 5 質量部としたこと以外は、
15 上記実施例 1 と同様にして、実施例 3 に係る本発明電池 A 3 を作製
した。

(実施例 4)

シクロヘキシルベンゼンの添加量を 6 質量部としたこと以外は、
20 上記実施例 1 と同様にして、実施例 4 に係る本発明電池 A 4 を作製
した。

(実施例 5)

t e r t - アミルベンゼンの添加量を 0.5 質量部としたこと以
25 外は、上記実施例 1 と同様にして、実施例 5 に係る本発明電池 A 5
を作製した。

t e r t - アミルベンゼンの添加量を 1 0 質量部としたこと以外は、上記実施例 1 と同様にして、実施例 6 に係る本発明電池 A 6 を作製した。

5

(実施例 7)

t e r t - アミルベンゼンの添加量を 1 2 質量部としたこと以外は、上記実施例 1 と同様にして、実施例 7 に係る本発明電池 A 7 を作製した。

10

(実施例 8)

ビニレンカーボネート (V C) をさらに添加したこと以外は、上記実施例 1 と同様にして、実施例 8 に係る本発明電池 A 8 を作製した。

15

(実施例 9)

シクロヘキシルベンゼンの添加量を 0 . 5 質量部としたこと以外は、上記実施例 8 と同様にして、実施例 9 に係る本発明電池 A 9 を作製した。

20

(実施例 1 0)

シクロヘキシルベンゼンの添加量を 5 質量部としたこと以外は、上記実施例 8 と同様にして、実施例 1 0 に係る本発明電池 A 1 0 を作製した。

25

(実施例 1 1)

シクロヘキシルベンゼンの添加量を 6 質量部としたこと以外は、上記実施例 8 と同様にして、実施例 1 1 に係る本発明電池 A 1 1 を作製した。

5 (実施例 1 2)

t e r t - アミルベンゼンの添加量を 0 . 5 質量部としたこと以外は、上記実施例 8 と同様にして、実施例 1 2 に係る本発明電池 A 1 2 を作製した。

10 (実施例 1 3)

t e r t - アミルベンゼンの添加量を 1 0 質量部としたこと以外は、上記実施例 8 と同様にして、実施例 1 3 に係る本発明電池 A 1 3 を作製した。

15 (実施例 1 4)

t e r t - アミルベンゼンの添加量を 1 1 質量部としたこと以外は、上記実施例 8 と同様にして、実施例 1 4 に係る本発明電池 A 1 4 を作製した。

20 (比較例 1)

添加剤を何も添加しなかったこと以外は、上記実施例 1 と同様にして、比較例 1 に係る比較電池 X 1 を作製した。

(比較例 2)

25 t e r t - アミルベンゼンを添加しなかったこと以外は、上記実施例 1 と同様にして、比較例 2 に係る比較電池 X 2 を作製した。

t e r t - アミルベンゼンを添加せず、シクロヘキシルベンゼンの添加量を 2 質量部としたこと以外は、上記実施例 1 と同様にして、比較例 3 に係る比較電池 X 3 を作製した。

5

(比較例 4)

シクロヘキシルベンゼンを添加しなかったこと以外は、上記実施例 1 と同様にして、比較例 4 に係る比較電池 X 4 を作製した。

10 (比較例 5)

シクロヘキシルベンゼンを添加せず、t e r t - アミルベンゼンの添加量を 5 質量部としたこと以外は、上記実施例 1 と同様にして、比較例 5 に係る比較電池 X 5 を作製した。

15 (比較例 6)

シクロヘキシルベンゼンとt e r t - アミルベンゼンを添加せず、クメンを 2 質量部添加したこと以外は、上記実施例 1 と同様にして、比較例 6 に係る比較電池 X 6 を作製した。

20 (比較例 7)

シクロヘキシルベンゼンとt e r t - アミルベンゼンを添加せず、トリメリット酸エステルを 2 質量部添加したこと以外は、上記実施例 1 と同様にして、比較例 7 に係る比較電池 X 7 を作製した。

25 (比較例 8)

シクロヘキシルベンゼンとt e r t - アミルベンゼンを添加せず、

ビニレンカーボネートを 1 質量部添加したこと以外は、上記実施例

1 と同様にして、比較例 8 に係る比較電池 X 8 を作製した。

(電池特性試験)

- 5 上記のように作製した本発明電池 A 1 ~ A 1 4、比較電池 X 1 ~ X 8 について、下記に示す条件で過充電試験、高温サイクル試験を行った。

(過充電試験)

- 10 1 C (1 5 0 0 m A)、4 . 2 V で 3 時間充電後、2 C (3 0 0 0 m A) の充電電流を流して過充電し、過充電開始から電流遮断封口体が作動するまでの時間と、電池外部の温度を測定した。

(高温サイクル試験)

充電条件：定電流 1 C (1 5 0 0 m A)、定電圧 4 . 2 V、終止電流 3 0 m A、6 0 °C

- 15 放電条件：定電流 1 C (1 5 0 0 m A)、終止電圧 2 . 7 5 V、6 0 °C

高温サイクル特性容量維持率 (%) : (3 0 0 サイクル放電容量 / 1 サイクル放電容量) × 1 0 0

- 20 添加剤の種類、添加量と、過充電試験における電流遮断封口体が作動するまでの時間と、電池外部の最高到達温度、高温サイクル試験結果を下記表 1 に示す。

表 1

電池名	添加剤	電流遮断時間 (min)	最高到達温度 (°C)	高温サイクル特性 (%)
A1	1%CHB 2%t-AB	15	74	60
A2	0.5%CHB 2%t-AB	19	81	63
A3	5%CHB 2%t-AB	12	70	58
A4	6%CHB 2%t-AB	12	73	50
A5	1%CHB 0.5%t-AB	13	75	60
A6	1%CHB 10%t-AB	14	71	61
A7	1%CHB 12%t-AB	12	72	53
A8	1%CHB 2%t-AB 1%VC	14	73	82
A9	0.5%CHB 2%t-AB 1%VC	18	82	84
A10	5%CHB 2%t-AB 1%VC	13	72	80
A11	6%CHB 2%t-AB 1%VC	12	72	70
A12	1%CHB 0.5%t-AB 1%VC	14	75	82
A13	1%CHB 10%t-AB 1%VC	13	72	81
A14	1%CHB 11%t-AB 1%VC	13	72	72
X1	なし	35	異常発生	62
X2	1%CHB	27	異常発生	54
X3	2%CHB	14	73	45
X4	2%t-AB	35	異常発生	61
X5	5%t-AB	35	異常発生	60
X6	2%クメン	18	83	36
X7	2%トリメリット酸エステル	20	85	21
X8	1%VC	36	異常発生	77

CHB : シクロヘキシルベンゼン (シクロアルキルベンゼン誘導体)

t-AB : tert-アミルベンゼン (ベンゼン環に直接結合する第4級炭素有するアルキルベンゼン誘導体)

VC : ビニレンカーボネート (不飽和環状カーボネート)

上記表1において、電池温度が上昇し、発煙が生じたものを異常発生とした。

- 5 表1から、シクロアルキルベンゼン誘導体 (CHB) と、ベンゼン環に直接結合する第4級炭素有するアルキルベンゼン誘導体 (t-AB) とを添加した本発明電池 A1 ~ A14 では、50%以上の高温サイクル特性と、過充電防止効果 (電流遮断時間19分以下、最高到達温度82°C以下) とを有する電池が得られることがわ

このことは、以下のように考えられる。シクロアルキルベンゼン誘導体は、シクロアルキル基の α 炭素（ベンゼン環に直接結合する炭素）に結合した水素原子の反応性が高く、過充電時にこの水素が引き抜かれやすい。このため、過充電時に負極においてシクロアルキルベンゼン誘導体が急速に分解されて水素ガスを発生するとともに、それ自体は重合して負極表面に安定な被膜を形成する。この被膜は抵抗が大きいので、過充電が抑制される。また電流遮断装置を備えた電池においては、シクロアルキルベンゼン誘導体が分解して発生した水素ガスが電池内圧を高めるので、電流遮断装置の応答性が高まる。さらに、ベンゼン環に直接結合する第 4 級炭素有するアルキルベンゼン誘導体は、負極表面に吸着して被膜を形成し、前述したシクロアルキルベンゼン誘導体が直接負極に接しないようにする。これにより、シクロアルキルベンゼン誘導体の高温時における分解が抑制されるため、高温サイクル特性の劣化が防止される。この結果、良好なサイクル特性と、過充電防止効果とが得られる。

さらに不飽和環状カーボネート（VC）を添加した電池 A 8 では、添加していない電池 A 1 よりさらに優れた高温サイクル特性が得られることがわかる。これは、不飽和環状カーボネートは、ベンゼン環に直接結合する第 4 級炭素有するアルキルベンゼン誘導体とは異なる吸着部位を持つため（ベンゼン環に直接結合する第 4 級炭素有するアルキルベンゼン誘導体は主に炭素のベール面に吸着、不飽和環状カーボネートは主に炭素のエッジ面に吸着）、より効率よく被膜が形成されるようになり、シクロアルキルベンゼン誘導体が負極に接触して分解することを防止したためと考えられる。

また、添加剤なしの電池 X 1、ベンゼン環に直接結合する第 4 級

炭素を有するアルキルベンゼン誘導体のみを添加した電池 X 4、X

5、不飽和環状カーボネートのみを添加した電池 X 8 においては、
発煙等の電池異常が発生した。このことは、添加剤なしでは過充電

を十分に防止することができず、またベンゼン環に直接結合する第

5 4 級炭素を有するアルキルベンゼン誘導体や不飽和環状カーボネ
ート等は、過充電を防止する効果がほとんどないためと考えられる。

またシクロアルキルベンゼン誘導体のみを添加した電池 X 2、X

3、クメン（ベンゼン環に直接結合する第 3 級炭素を有するアルキ
ルベンゼン誘導体）のみを添加した電池 X 6、トリメリット酸エス

10 テル（ベンゼン環に直接結合する第 4 級炭素がカルボキシル炭素で
あるベンゼン誘導体）のみを添加した電池 X 7 においては、高温サ

イクル特性が 5 4 % 以下と、添加剤を加えていない電池 X 1 の 6
2 % よりも低下したことがわかる。このことは、シクロアルキルベ

ンゼン誘導体やベンゼン環に直接結合する 3 級炭素を有するアルキ
ルベンゼン誘導体、ベンゼン環に直接結合する第 4 級炭素がカルボ

15 キシル炭素であるベンゼン誘導体は、高温時に分解して負極に抵抗
の大きい被膜を形成するためと考えられる。

また、A 1 ～ A 4、A 8 ～ A 1 1 の結果から、シクロアルキルベ
ンゼン誘導体の添加量が非水溶媒 1 0 0 質量部に対して 0 . 5 質量

20 部以上 5 質量部以下であると、不飽和環状カーボネートが添加され
ていない電池においては、高温サイクル特性が 5 8 % 以上、不飽和

環状カーボネートが添加されている電池においては、高温サイクル
特性が 8 0 % 以上と優れた電池特性が得られる。従って、シクロア

25 ルキルベンゼン誘導体の添加量が上記範囲に規制されていることが
好ましい。

また、A 1、A 5 ～ A 8、A 1 2 ～ A 1 4 の結果から、ベンゼン

環に直接結合する第4級炭素を有するアルキルベンゼン誘導体の添加量が非水溶媒100質量部に対して0.5質量部以上10質量部以下であると、不飽和環状カーボネートが添加されていない電池においては、高温サイクル特性が58%以上、不飽和環状カーボネートが添加されている電池においては、高温サイクル特性が80%以上と優れた電池特性が得られる。従って、ベンゼン環に直接結合する第4級炭素を有するアルキルベンゼン誘導体の添加量が上記範囲に規制されていることが好ましい。

尚、上記実施例では円筒形電池を作製したが、本発明はこの形状に限定されるものではなく、コイン型、角型、ラミネート電池等に種々の形状の電池に利用することができる。また、ポリマー電解質を用いたゲル状非水電解質二次電池にも利用することができる。

尚、上記実施例では電流遮断装置を有する電池を作製したが、本発明は電流遮断装置を備えていない電池に利用することができる。この場合、シクロアルキルベンゼン誘導体が過充電時に分解し、抵抗の大きい被膜を形成するとともに水素ガスを発生して内部抵抗が増大することにより、過充電を防止することができる。

尚、上記実施例ではシクロアルキルベンゼン誘導体としてシクロヘキシルベンゼン、ベンゼン環に直接結合する第4級炭素を有するアルキルベンゼン誘導体としてtert-アミルベンゼンを用いた電池を作製したが、本発明は前記化合物に限定されるものではない。例えば、シクロアルキルベンゼン誘導体としてシクロペンチルベンゼン、ベンゼン環に直接結合する第4級炭素を有するアルキルベンゼン誘導体としてtert-ブチルベンゼン、tert-ヘキシルベンゼン等を用いた電池においても、良好な高温サイクル特性と、過充電防止時に電池異常が発生しない安全性とが得られる。また、

不飽和環状カーボネートとしてビニレンカーボネートを用いたが、
本発明は前記化合物に限定されるものではなく、メチルビニレンカーボネート等を用いた電池においても、良好な高温サイクル特性と、過充電防止時に電池異常が発生しない安全性とが得られる。

5

産業上の利用可能性

以上のように、本発明にかかる非水電解質電池は、高温サイクル特性に優れ、さらに過充電時においても電池異常が発生しない優れた安全性を有するので、産業上の利用可能性が高い。

10

1. 非水電解質二次電池は、以下を有する；

リチウムイオンを吸蔵・放出する正極と、

5 リチウムイオンを吸蔵・放出する負極と、

非水溶媒と電解質塩とを有する非水電解質、

ここにおいて、前記非水溶媒は、シクロアルキルベンゼン誘導体と、
ベンゼン環に直接結合する第4級炭素を有し且つベンゼン環に直接
結合するシクロアルキル基を有さないアルキルベンゼン誘導体と、
10 を含む。

2. 請求の範囲第1項記載の非水電解質二次電池において、
前記非水溶媒が、さらに不飽和環状カーボネート誘導体を含む。

15 3. 請求の範囲第1項記載の非水電解質二次電池において、

前記シクロアルキルベンゼン誘導体の含有量が非水溶媒100質量部
に対して0.5～5質量部であり、

前記ベンゼン環に直接結合する第4級炭素を有し、ベンゼン環に
直接結合するシクロアルキル基を有さないアルキルベンゼン誘導体
20 の含有量が非水溶媒100質量部に対して0.5～10質量部である。

4. 請求の範囲第2項記載の非水電解質二次電池において、

前記シクロアルキルベンゼン誘導体の含有量が非水溶媒100質量
25 部に対して0.5～5質量部であり、

前記ベンゼン環に直接結合する第4級炭素を有し、ベンゼン環に

直接結合するシクロアルキル基を有さないアルキルベンゼン誘導体の含有量が非水溶媒 100 質量部に対して 0.5 ~ 10 質量部である。

図 1

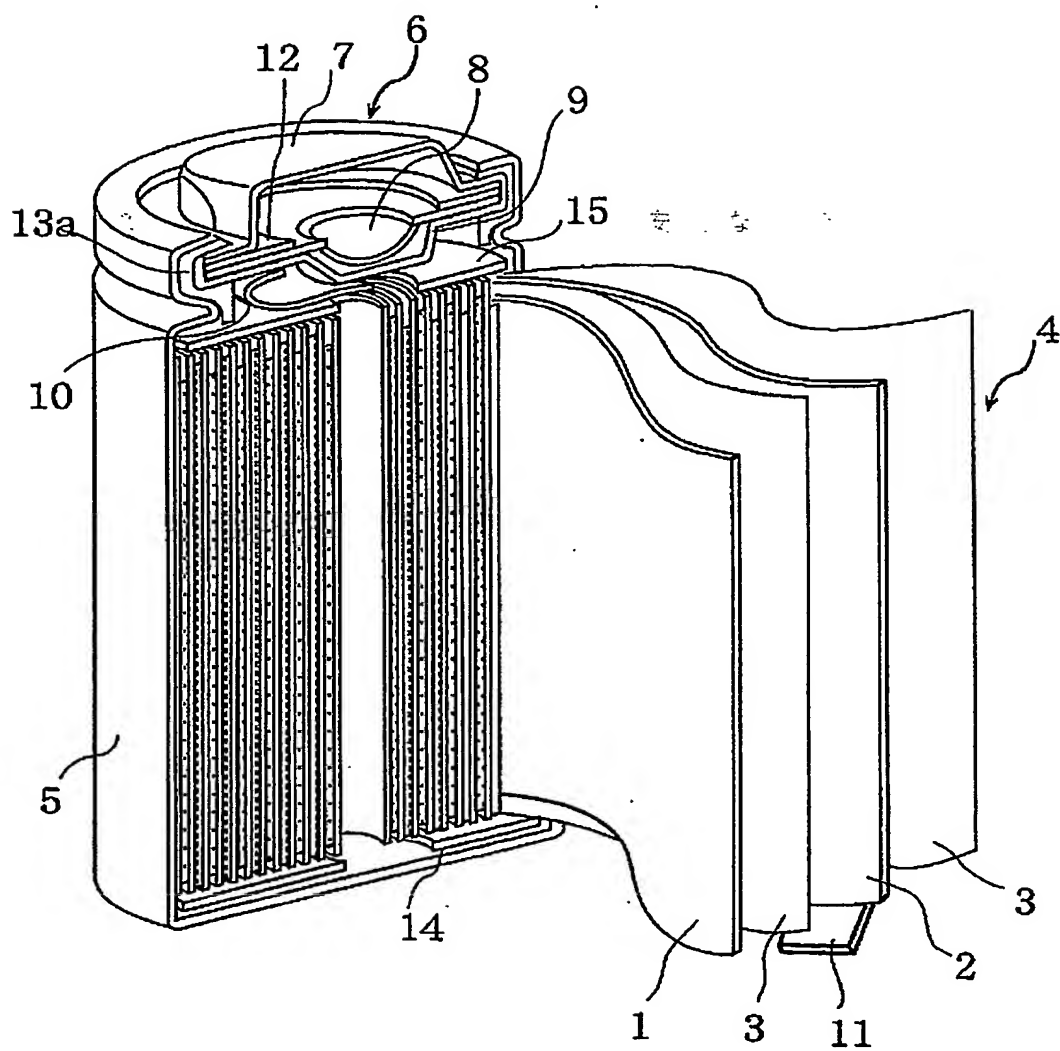
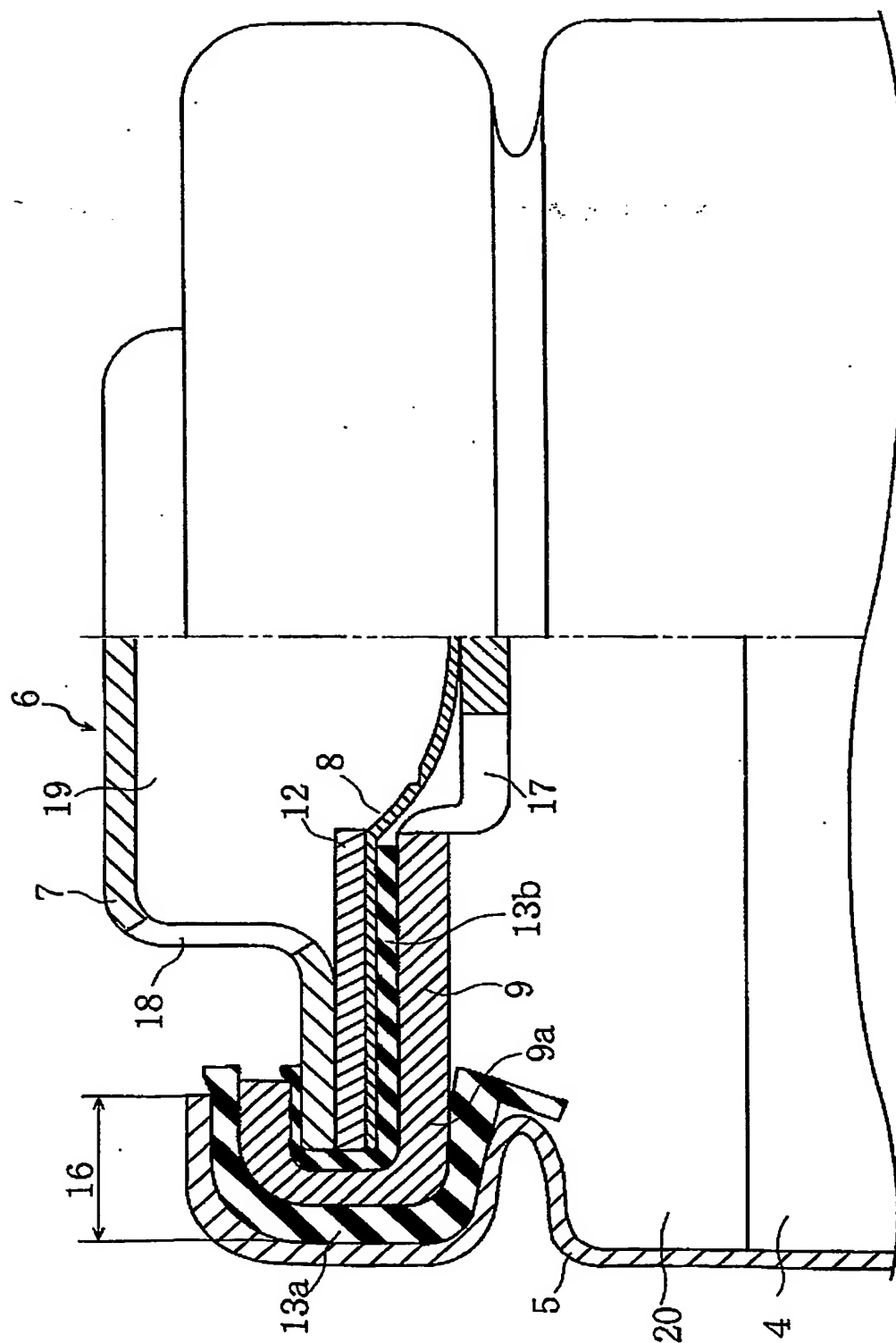


図 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/07944

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01M10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ H01M10/40, H01M6/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2002-260725 A (Ube Industries, Ltd.), 13 September, 2002 (13.09.02), Claims 8, 11, 14; Par. Nos. [0016] to [0018]; examples (Family: none)	1-4
P, A	JP 2003-051338 A (Hitachi Maxell, Ltd., Ube Industries, Ltd.), 21 February, 2003 (21.02.03), (Family: none)	1-4
A	JP 2002-117895 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 19 April, 2002 (19.04.02), & WO 02/31904 A1	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search
28 October, 2003 (28.10.03)

Date of mailing of the international search report
11 November, 2003 (11.11.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/07944

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-015155 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 19 January, 2001 (19.01.01), & EP 1065744 A2 & CN 1279520 A & CA 2313297 A	1-4
A	JP 10-275632 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 03 October, 1998 (03.10.98), (Family: none)	1-4
A	JP 10-074537 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 17 March, 1998 (17.03.98), (Family: none)	1-4
A	JP 05-036439 A (Sony Corp.), 12 February, 1993 (12.02.93), (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M 10/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M 10/40, H01M 6/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, X	JP 2002-260725 A (宇部興産株式会社), 2002.09.13, 請求項8, 11, 14, 【0016】-【0018】, 実施例 (ファミリーなし)	1-4
P, A	JP 2003-051338 A (日立マクセル株式会社, 宇部興産株式会社), 2003.02.21 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2002-117895 A (松下電器産業株式会社), 2002.04.19 & WO 02/31904 A1	1-4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28.10.03

国際調査報告の発送日

11.11.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

天野 斉

4X

9151

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2001-015155 A (三洋電機株式会社) , 200 1. 01. 19 & EP 1065744 A2 & CN 12 79520 A & CA 2313297 A	1-4
A	JP 10-275632 A (日立マクセル株式会社) , 199 8. 10. 03 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 10-074537 A (富士写真フイルム株式会社) , 19 98. 03. 17 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 05-036439 A (ソニー株式会社) , 1993. 0 2. 12 (ファミリーなし)	1-4

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.